

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 21 日 (21.12.2000)

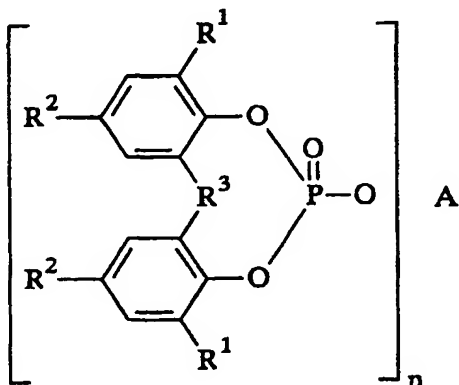
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/77086 A1

- (51) 国際特許分類: C08K 5/527 (72) 発明者: 発明者 高橋雅之 (TAKAHASHI, Masayuki) (死亡).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03912 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 15 日 (15.06.2000) (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 春名 徹 (HARUNA, Tohru) [JP/JP]; 〒336-0022 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 三浦良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目4番地 クロスサイド麹町 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ: 特願平11/168864 1999 年 6 月 15 日 (15.06.1999) JP (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒116-0012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国についてののみ): 高橋祐子 (TAKAHASHI, Yuko) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒359-1111 埼玉県所沢市緑町4丁目15番26号 Saitama (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NUCLEATING AGENT

(54) 発明の名称: 造核剤



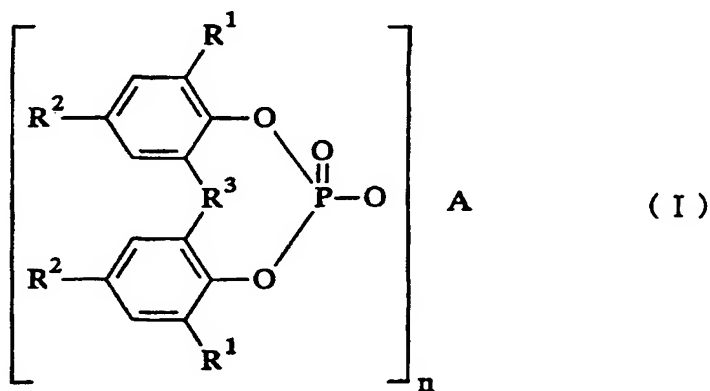
( I )

(57) Abstract: A nucleating agent which comprises an aromatic phosphoric ester metal salt represented by general formula (I) and has an average major-axis length of 10  $\mu$ m or shorter, an average aspect ratio of 10 or lower, and a bulk specific gravity of 0.1 or higher. It has excellent handleability in incorporation into resins, and is highly effective in improving the transparency and mechanical strength of the resins containing it. (In the formula, R<sup>1</sup> represents C<sub>4-8</sub> alkyl; R<sup>2</sup> represents hydrogen or C<sub>1-8</sub> alkyl; R<sup>3</sup> represents C<sub>1-4</sub> alkylidene; A is a metal having a valence of n; and n is an integer of 1 or 2.)



## (57) 要約:

長軸の平均粒径が10 μm以下であり、平均アスペクト比が10以下であり、かつ、かさ比重が0.1以上である一般式(I)で表わされる芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤であり、樹脂へ添加する際の取り扱いに優れ、添加された樹脂の透明性や機械強度の向上効果にも優れる。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数4～8のアルキル基を、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基を、R<sup>3</sup>は炭素原子数1～4のアルキリデン基を、Aはn価の金属を、nは1～2の整数を表す。)

## 明 細 書

### 造核剤

### 技術の分野

本発明は、取り扱い性に優れ、樹脂の透明性、機械強度の向上効果にも優れたリン酸エステル金属塩系造核剤に関し、より詳細には、特定の範囲の平均粒径、アスペクト比およびかさ比重を有することを特徴とする樹脂へ添加する際の取り扱い性に優れ、添加された樹脂の透明性や機械強度の向上効果にも優れた造核剤に関する。

### 背景技術

芳香族リン酸エステル金属塩は結晶性合成樹脂の結晶化温度を高くし、透明性及び機械強度を向上する造核剤として広く用いられている。これら芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤は、柱状結晶化合物であり、樹脂へ練り込む際の分散性を向上するために $10\mu\text{m}$ 以下に微粉化されることが好ましいが、従来の微粉化物はアスペクト比が大きく、かさ比重が小さいものであり、自動計量に不向きであり、流動性が乏しいことによるホッパーなどからの仕込み性不良の問題があった。

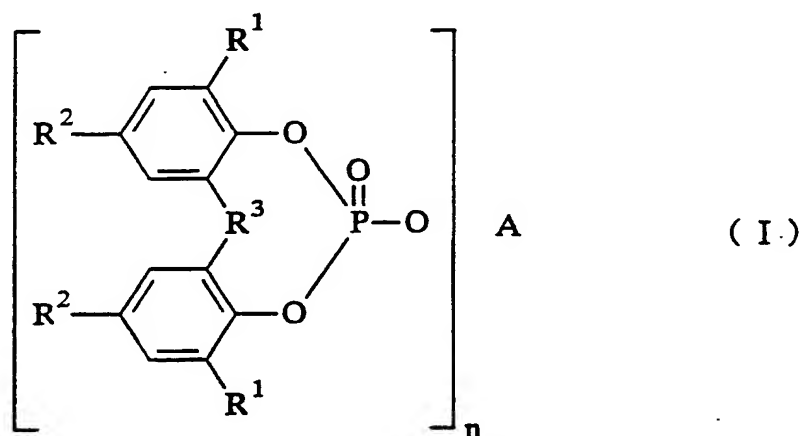
微粉化すれば分散性は向上するが流動性が低下、粒径を大きくすれば流動性は向上するが分散性が低下し、造核剤としての透明性改良効果や機械強度向上効果が低下するため、微粒子でありながら流動性に優れた造核剤が望まれていた。

### 発明の開示

本発明の目的は、樹脂へ添加する際の取り扱いに優れ、添加された樹脂の透明性や機械強度の向上効果にも優れた造核剤を提供することにある。

本発明者らは上記の現状に鑑み鋭意検討を行った結果、芳香族リン酸エステル金属塩の平均粒径、平均アスペクト比及びかさ比重の範囲を特定の範囲内に制御することで、微粉でありながら流動性に優れた芳香族リン酸エステル金属塩が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の第1は、長軸の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が10以下であり、かさ比重が0.1以上の一般式(I)で表される芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤を提供することである。

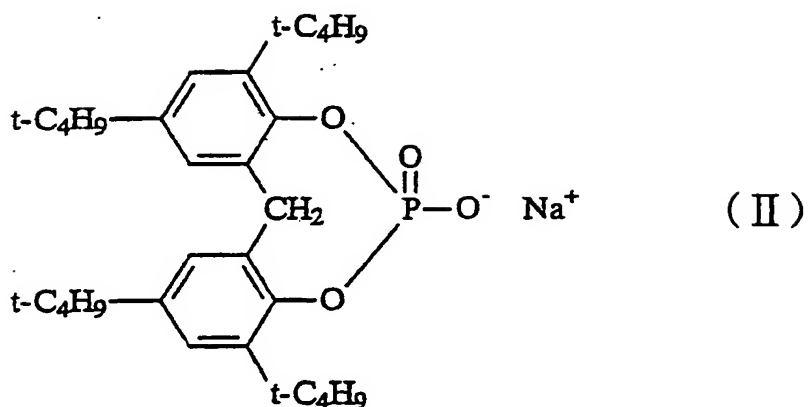


(式中、 $R^1$ は炭素原子数4～8のアルキル基を、 $R^2$ は水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基を、 $R^3$ は炭素原子数1～4のアルキリデン基を、Aはn価の金属を、nは1～2の整数を表す。)

また本発明の第2は、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下である本発明の第1の造核剤を提供するものである。

また本発明の第3は、Aがアルカリ金属である本発明の第1または2の造核剤を提供するものである。

更に本発明の第4は、一般式(I)で表わされる化合物が式(II)で表される化合物である本発明の第1～3のいずれかの造核剤を提供するものである。



発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

#### (芳香族リン酸金属塩)

一般式 (I) における  $R^1$  で表される炭素原子数 4～8 のアルキル基としては、例えば、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチルなどが挙げられる。

$R^2$  で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチルなどが挙げられる。

$R^3$  で表されるアルキリデン基としては、例えば、メチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデンなどが挙げられる。

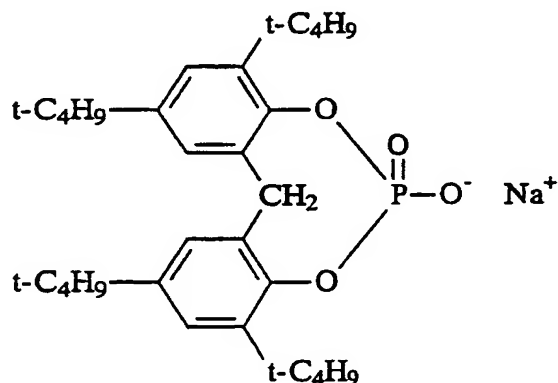
A で表される金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ

金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などが挙げられ、アルカリ金属が造核剤としての効果に優れるので好ましい。

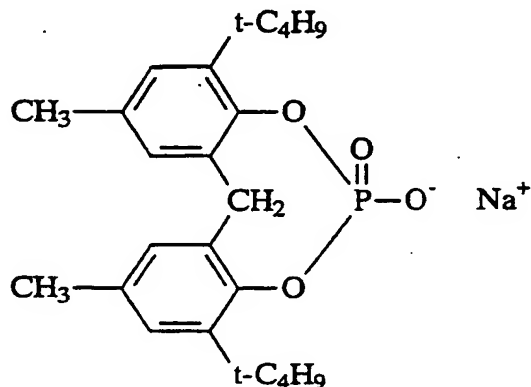
長軸の平均粒径、平均アスペクト比およびかさ比重が特定の範囲内である本発明に係る芳香族リン酸エステル金属塩の製造方法としては、従来公知の方法で合成した芳香族リン酸エステル金属塩をボールミル、ヘンシェル、ニーダなどの粉碎装置を用いて粉碎することで製造できる。

一般式（I）で表わされる化合物としては、より具体的には以下の化合物No. 1～5の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何等制限を受けるものではない。

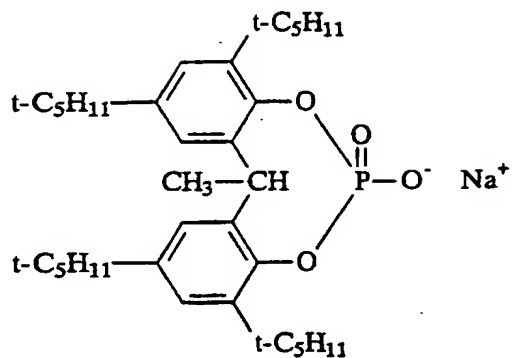
化合物 No.1



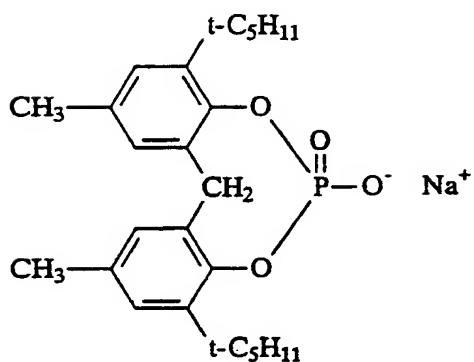
化合物 No.2



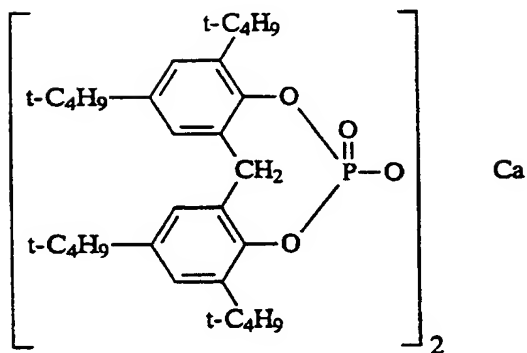
化合物 No.3



化合物 No.4



化合物 No. 5



上記式中、化合物No. 1は造核剤としての効果に特に優れるので好ましい。

また、本発明に係る化合物は針状の結晶性化合物であり、長軸方向の平均粒径が10 μm以下のものが、特に5 μm以下のものが分散性に優れるので好ましい。

上記一般式（I）で表される芳香族リン酸エステル金属塩の合成方法は前記のように特に限定されるものではなく、公知の製法で合成され、粉碎方法を組み合わせたり、特定の粉碎方法で一定時間範囲粉碎することで平均粒径、アスペクト比及びかさ比重が特定の範囲にある本発明の造核剤が得られる。

本発明に用いる芳香族リン酸エステル金属塩の長軸の平均粒径は、樹脂へ練り込む際の分散性の向上の点から  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下に微粉化されることが好ましいが、分散性の点で  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下の範囲であることがより好ましい。下限は特に限定されないものの、粉碎のコスト、流動性の低下を考慮すると  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上であることが好ましい。なお、長軸の平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  より大きいと流動性は向上するが上記のように分散性が低下し、造核剤としての透明性改良効果や機械強度向上効果が低下するため好ましくない。アスペクト比が、 $10$  より大きいと、合成樹脂に添加して得られる樹脂組成物の機械的物性が低下する傾向にあり好ましくない。かさ比重が  $0.1$  より小さいと自動計量に不向きであり、流動性が乏しいことによるホッパーなどからの仕込み性不良の問題がある。

本発明の造核剤の製造に用いられる粉碎機としては、具体的には、圧縮粉碎型として、ブレーキ、ドッジ、シングル・トッグル・ジョークラッシャ、ジャイレトリ、コーン、ハイドロ・コーンクラッシャ、ロール、シングル・ロール、ディスククラッシャなどが挙げられ、衝撃圧縮粉碎型としてはスタンプミル、ハンマミル、インペラブレーカ、インパクトクラッシャ、レイモンド垂直ミル、ディスインテグレータ、ディスメンブレータ、チタンミル、ノボロータ、ミクロンミル、ジェットミル、ジェットパルベライザ、ミクロナイザ、リダクショナイザ、噴射式粉碎機、エヤールミル、ボールミル、チューブミル、ロッドミル、コニカル、トリコンミル、ヒルデブランドミルなどが挙げられ、せん断粉碎型としてはカッティングミル、ロータリクラッシャ、せん断ロールミルなどが挙げられ、摩擦粉碎



型としては、挽き臼、パンミル、アトリションミル、エッジランナ、サンドグラインダ、スクリュークラッシャ、塔式摩砕機、遠心ローラミル、遠心ボールミル、リングロールミル、高速ボールミル、低速ボールミル、ハイスイングボールミル、プレミヤミル、シャロットミルなどが挙げられる。特に型の異なる2種以上の粉碎機を組み合わせることが望ましい。

後記実施例及び比較例に示すように、粉碎方法や粉碎時間を選択すること、あるいは組み合わせることにより、長軸の平均粒径が小さくてもアスペクト比が大きい粉末と小さい粉末が得られる。

本発明の造核剤が用いられる結晶性合成樹脂としては、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチルペンテン、ポリ4-メチルペンテン、エチレン/プロピレンブロックまたはランダム共重合体などの $\alpha$ -オレフィン重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレートなどの熱可塑性直鎖ポリエステル；ポリフェニレンスルフィド；ポリカプロラクトン；ポリヘキサメチレンアジポアミドなどの直鎖ポリアミドなどを挙げる事ができる。

本発明の造核剤を結晶性合成樹脂に添加する添加量は、樹脂の種類等により異なるが、樹脂100重量部に対し、通常0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲である。

前記樹脂としては、 $\alpha$ -オレフィン重合体を例にとると、密度、軟化点、メルトフローレート、分子量分布、溶媒への不溶分の割合、立体規則性の程度、重合触媒の種類、触媒残渣の処理工程の有無、原料となるオレフィンの種類や配合比率などにより本発明の造核剤の添加効果の程度に差異はあるものの、いずれにおいても有効であり、例えば、特開昭63-37148号公報、特開昭63-37

152号公報、特開昭63-90552号公報、特開昭63-210152号公報、特開昭63-213547号公報、特開昭63-243150号公報、特開昭63-243152号公報、特開昭63-260943号公報、特開昭63-260944号公報、特開昭63-264650号公報、特開平1-178541号公報、特開平2-49047号公報、特開平2-102242号公報、特開平2-251548号公報、特開平2-279746号公報、特開平3-195751号公報、特開平7-118466号公報、特開平7-118486号公報、特開平7-133380号公報、特開平7-138421号公報、特開平7-173302号公報、特開平7-173317号公報、特開平7-173341号公報、特開平7-179684号公報、特開平7-179691号公報、特開平7-195592号公報、特開平7-238204号公報、特開平7-242776号公報、特開平7-268143号公報、特開平7-286089号公報、特開平8-27335号公報、特開平8-34885号公報、特開平8-59920号公報、特開平8-59921号公報、特開平8-73671号公報、特開平8-81589号公報、特開平8-81595号公報、特開平8-134293号公報、特開平8-269266号公報、特開平8-291236号公報、特開平8-311272号公報、特開平8-311295号公報、特開平8-231788号公報、特開平9-3274号公報、特開平9-3293号公報、特開平9-12805号公報、特開平9-20840号公報、特開平9-59443号公報、特開平9-59455号公報、特開平9-67501号公報などに記載された樹脂や樹脂組成物が挙げられる。

本発明の造核剤は、混合物の平均粒径等が本発明で規定する範囲内にあれば、一般式(I)で表される異なる芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤の二種類以上を混合して用いてよい。また、必要に応じてフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、他の造核剤、帯電防止剤、充填剤、難燃剤、滑剤

などと併用することが好ましい。

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、1, 6-ヘキサメチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド]、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレングリコールビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[3, 3'-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ

ン酸メチル〕メタン、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕などが挙げられ、樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部が用いられる。

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2, 4-ジ第三ブチルフェニル〕ホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'- $\eta$ -ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサー10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2-

〔(2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ〕エチル)アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイトなどが挙げられる。

チオエーテル系酸化防止剤としては、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールのβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチ

ル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ， $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4，6-ビス(2，4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4，6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4，6-ビス(2，4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられる。

ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1，6-ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1，6-ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2，4-ジクロロ-6-モルホリ

ノーストリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-ノーストリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-ノーストリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-ノーストリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-ノーストリアジン-6-イル〕アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-ノーストリアジン-6-イル〕アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

他の造核剤としては、アルミニウム-p-tert-ブチルベンゾエート、リチウム-p-tert-ブチルベンゾエート等の安息香酸類の金属塩；ジベンジリデンソルビトール、ビス(4-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(4-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等のベンジリデンソルビトール類；グリセリン亜鉛等の金属アルコラート類；グルタミン酸亜鉛等のアミノ酸金属塩などが挙げられる。

これらの併用添加剤の添加量は、前記フェノール系酸化防止剤のそれと同じである。

本発明の造核剤を添加された合成樹脂組成物は、用いられる合成樹脂の特性に応じて建築資材、農業用資材、自動車部品、包装用資材、雑貨、玩具、家電製品など種々の用途に用いることができる。

## 実施例

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### (化合物No. 1 の合成)

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート 1458 g (3 モル)、水酸化ナトリウム 120 g (3 モル) と水 300 g の溶液およびメタノール 292 g をニーダー中に仕込み、室温で一時間混練した。減圧下に乾燥した後粉碎し、1264 g の白色粉末の化合物 No. 1 を得た。得られた化合物 No. 1 の粉体の長軸の平均粒径(以下、単に「平均粒径」と略す。)は  $27\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比は 16、かさ比重は 0.08 であった。この粉末を原料粉体 A として以下の粉碎試験に用いた。

### (粉碎試験)

原料粉体 A を表-1 記載の粉碎機で 30 分および 3 時間粉碎して各々の平均粒径とアスペクト比およびかさ比重を測定した。また、粉碎方法を組み合わせる効果を確認する目的で 2 種類の粉碎方法を 30 分每行った場合と 1 種類の粉碎方法を 30 分間で 2 種類目を 2 時間 30 分を行った場合についても平均粒径、アスペクト比、かさ比重を測定した。結果を表-1 に示す。なお、粉碎方法としては、方法 1 : ジェットミル、方法 2 : ボールミルである。

なお平均粒径及びかさ比重(かさ密度)は、JIS R1600 に準じて測定した。平均粒径の測定に用いた機器は、「SK レーザーマイクロサイザー」

(株式会社セイシン企業製)であり、レーザー回折散乱法による長軸の長さ平均粒径である。また平均アスペクト比は、顕微鏡写真からランダムに 100 個の結晶について長軸及び短軸の長さを測定し、長軸/短軸の平均を求めた。



表－１

	粉碎方法				平均粒径	アスペクト比	かさ比重
	方法	時間	方法	時間	$\mu\text{m}$		$\text{g}/\text{cm}^3$
比較例 1	1	0.5	—		3. 2	2 6	0. 0 6
比較例 2	1	3.0	—		1. 8	2 3	0. 0 8
比較例 3	2	0.5	—		2. 5	1 5	0. 1 2
実施例 1	2	3.0	—		1. 7	7	0. 1 5
実施例 2	1	0.5	2	0.5	1. 8	9	0. 1 3
実施例 3	1	0.5	2	2.5	0. 3	2	0. 2 5
実施例 4	2	0.5	1	2.5	0. 6	6	0. 1 9

表－１の比較例１と比較例２および実施例１と比較例３から、粉碎時間を長くすることで平均粒径は粉碎方法によらず小さくなるが、アスペクト比は粉碎方法により粉碎時間を長くすることで小さくなるものと、あまり変化のないものがあることは明かである。すなわち、粉碎方法を選択し、粉碎時間を長くすることでアスペクト比が小さい粉体を得られる。また、実施例２～３から粉碎方法を組み合わせることで効果的にアスペクト比の小さな粉体を得られる。

以下に、本発明の造核剤を樹脂に添加した場合の効果を参考例により示す。ただし、以下の参考例により本発明はなんら制限されるものではない。

(参考例１)

重量平均分子量４５６，０００のポリプロピレン１００重量部、ステアリン酸カルシウム０．０５重量部、テトラキス〔３－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル〕メタン０．１重量部、造核剤（表－２参照）０．１重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、２５０℃で押出して、ペレットとした。このペレットを２３０℃で射出成形してシート状の試験片を作成した。得られた試験片をＡＳＴＭ Ｄ－１００３－６１に基づいて霞度を測定し、ＡＳＴＭ Ｄ－７９０に基づいて、曲げ弾性率（ＭＰａ）を測定した。結果を表－２に示す。

表－２

参考例	造核剤	霞度	曲げ弾性率
			MP a
１－１	実施例－１	１５	１８８０
１－２	実施例－２	１４	１８８０
１－３	実施例－３	１２	１９００
１－４	実施例－４	１３	１８９０
比較参考例			
１－１	比較例－１	２０	１７３０
１－２	比較例－２	２１	１７６０
１－３	比較例－３	２３	１７５０

## (参考例２)

重量平均分子量３５６，０００のエチレンプロピレンランダムポリマー（エチレン含率７モル％）１００重量部、ステアリン酸カルシウム０．０５重量部、テトラキス〔３－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル〕メタン０．１重量部、造核剤（表－３参照）０．１重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、２５０℃で押出して、ペレットとした。このペレットを２３０℃で射出成形してシート状の試験片を作成した。得られた試験片をASTM D－１００３－６１に基づいて霞度を測定し、ASTM D－７９０に基づいて、曲げ弾性（MP a）を測定した。結果を表－３に示す。

表－３

参考例	造核剤	霞度	曲げ弾性率
			MP a
２－１	実施例－１	１２	１１２０
２－２	実施例－２	１２	１１３０
２－３	実施例－３	９	１１５０
２－４	実施例－４	１０	１１４０
比較参考例			
２－１	比較例－１	１８	１０５０
２－２	比較例－２	１６	１０４０
２－３	比較例－３	１７	１０３０

## (参考例３)

重量平均分子量３２３，０００のエチレンプロピレンブロックポリマー（エチレン含率１０重量％）１００重量部、ステアリン酸カルシウム０．０５重量部、テトラキス〔３－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル〕メタン０．１重量部、造核剤（表－４参照）０．１重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、２５０℃で押出して、ペレットとした。このペレットを２３０℃で射出成形してシート状の試験片を作成した。得られた試験片をＡＳＴＭ Ｄ－１００３－６１に基づいて霞度を測定し、ＡＳＴＭ Ｄ－７９０に基づいて、曲げ弾性率（MP a）を測定した。結果を表－４に示す。

表-4

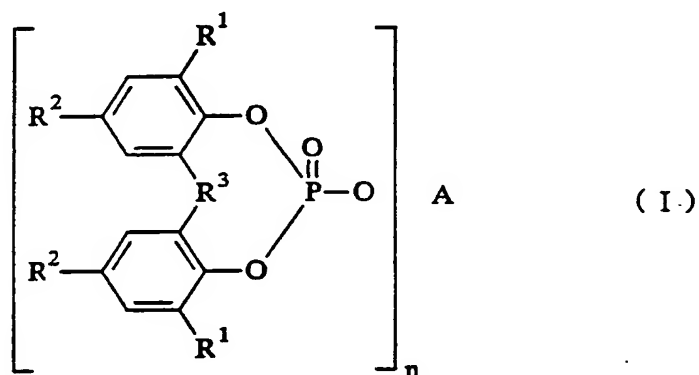
参考例	造核剤	霞度	曲げ弾性率
			MPa
3-1	実施例-1	79	1400
3-2	実施例-2	79	1390
3-3	実施例-3	78	1410
3-4	実施例-4	78	1420
比較参考例			
3-1	比較例-1	82	1280
3-2	比較例-2	80	1280
3-3	比較例-3	80	1270

## 産業上の利用可能性

芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤を長軸の平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比10以下、かさ比重0.1以上に粉碎することで、取り扱い性、すなわち仕込み性に優れ、粉塵が抑制され、かつ結晶性合成樹脂に添加した際の物性改良効果に優れた造核剤を提供できる。

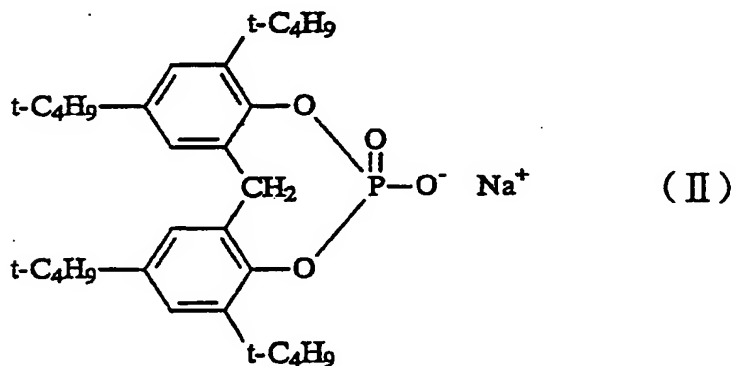
## 請求の範囲

1. 長軸の平均粒径が10  $\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が10以下であり、かつ、かさ比重が0.1以上である一般式(I)で表わされる芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤。



(式中、 $R^1$ は炭素原子数4～8のアルキル基を、 $R^2$ は水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基を、 $R^3$ は炭素原子数1～4のアルキリデン基を、Aはn価の金属を、nは1～2の整数を表す。)

2. 平均粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の造核剤。
3. Aがアルカリ金属である請求項1または2記載の造核剤。
4. 一般式(I)で表わされる化合物が式(II)で表される化合物である請求項1～3のいずれかに記載の造核剤。





4

5

6

7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08K5/527

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 255693, A (CHISSO CORP), 10 February, 1988 (10.02.88), Claims & JP, 63-037148, A Claims	1-4
X	JP, 11-12429, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims (Family: none)	1-4
X	JP, 10-251458, A (CHISSO CORPORATION), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims (Family: none)	1-4
X	JP, 10-53673, A (TONEN CHEMICAL CORP.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims (Family: none)	1-4
X	JP, 8-81592, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
30 June, 2000 (30.06.00)Date of mailing of the international search report  
11 July, 2000 (11.07.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-299014, A (ASAHI DENKA KOGYO K.K.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims (Family: none)	1-4
X	JP, 4-270753, A (CHISSO CORPORATION), 28 September, 1992 (28.09.92), Claims (Family: none)	1-4



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08K5/527

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 255693, A (CHISSO CORP) 10. 2月. 1988 (10. 02. 88), 特許請求の範囲 & JP, 63-037148, A, 特許請求の範囲	1-4
X	JP, 11-12429, A (三井化学株式会社) 19. 1月. 1 999 (19. 01. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J 9552

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-251458, A (チッソ株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 10-53673, A (東燃化学株式会社) 24. 2月. 1998 (24. 02. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 8-81592, A (大日本インキ化学工業株式会社) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 6-299014, A (旭電化工業株式会社) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 4-270753, A (チッソ株式会社) 28. 9月. 1992 (28. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4